

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of:

COLAIANNA, et al.

Group Art Unit: Unknown

Application No.: Unknown

Examiner: Unknown

Filed: July 15, 2003

Attorney Dkt. No.: 108910-00110

For: TFE COPOLYMERS

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Date: July 15, 2003

Sir:

The benefit of the filing date(s) of the following prior foreign application(s) in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:


Foreign Application No. MI2002 A 001561, filed July 16, 2002 in Italy.

In support of this claim, certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of these/this document.

Please charge any fee deficiency or credit any overpayment with respect to this paper to Deposit Account No. 01-2300.

Respectfully submitted,


Richard J. Berman
Registration No. 39,107

Customer No. 004372
ARENT FOX KINTNER PLOTKIN & KAHN, PLLC
1050 Connecticut Avenue, N.W.,
Suite 400
Washington, D.C. 20036-5339
Tel: (202) 857-6000
Fax: (202) 638-4810
RJB:cam



Ministero delle Attività Produttive
Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività
Ufficio Italiano Brevetti e Marchi
Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:

Invenzione Industriale

N. MI2002 A 001561

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

Roma, li 9 GIU. 2003

IL DIRIGENTE

DI CARLO

[Handwritten signature]

AF 2636/031

AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO A

A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione AUSIMONT S.p.A.
 Residenza MILANO codice 000000000000000000
 2) Denominazione _____
 Residenza _____ codice _____

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome SAMA DANIELE cod. fiscale 0000010441370151
 denominazione studio di appartenenza SAMA PATENTS
 via G.B. MORGAGNI n. 2 città MILANO cap 20129 (prov) MI

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) _____ gruppo/sottogruppo _____/_____

"COPOLIMERI DI TFE"

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA _____ N° PROTOCOLLO _____

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) _____ 3) _____
 2) _____ 4) _____

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato
S/R

1) _____
 2) _____

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data

N° Protocollo

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) 2 PROV n. pag. 24 riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
 Doc. 2) 1 PROV n. tav. _____ disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
 Doc. 3) 1 RIS lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale MI 97A 001767
 Doc. 4) 1 RIS designazione inventore
 Doc. 5) 1 RIS documenti di priorità con traduzione in italiano
 Doc. 6) 1 RIS autorizzazione o atto di cessione
 Doc. 7) 1 _____

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data

N° Protocollo

confronta singole priorità

8) attestati di versamento, totale Euro

DUECENTONOVANTUNO/80=

obbligatorio

COMPILATO IL 16/07/2002

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

P. AUSIMONT S.p.A.CONTINUA SI/NO NOSAMA PATENTS (DANIELE SAMA)

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO

SICAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI MILANOMILANOcodice 1515

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2002A 001561

Reg. A.

L'anno DUEMILADUEil giorno SEDICIdel mese di LUGLIO

il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, con data di n.

00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraindicato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

L'UFFICIALE ROGANTE

M. CORTONESI

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA MI2002A 001561

REG. A

DATA DI DEPOSITO 16/07/2002 AF 2636/031NUMERO BREVETTO DATA DI RILASCIO

D. TITOLO

"COPOLIMERI DI TFE"

L. RIASSUNTO

Copolimeri costituiti da TFE e FMVE contenenti FMVE come per cento in moli da 2,5% a 8%; essendo le moli % di TFE il complemento a 100% delle moli di FMVE.

M. DISEGNO



Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

AUSIMONT S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano,
Piazzetta Maurilio Bossi, 3.

* * * * * **MI 2002A 001561**

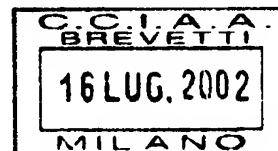
La presente invenzione riguarda polimeri utilizzati per la preparazione di cavi LAN (Local Area Network) per comunicazioni.

Più in particolare la presente invenzione riguarda polimeri fluorurati utilizzati per la preparazione di cavi LAN aventi migliorate proprietà, in particolare intese come velocità di estrusione combinata con migliorate proprietà di isolamento elettrico.

E' noto nell'arte che i cavi LAN sono ottenuti per estrusione e sono costituiti da un conduttore metallico che viene ricoperto con un polimero, fra cui polimeri fluorurati, che funge da isolante (cavo primario). Le costruzioni LAN possono essere anche costituite da una serie di cavi primari intrecciati, ricoperti da una guaina o jacket esterno, costituito da un polimero che può essere lo stesso o diverso dal polimero utilizzato per il cavo primario. Il cavo primario ottenuto deve avere specifiche proprietà meccaniche e elettriche.

Per questo motivo é richiesto che i polimeri utilizzati per l'applicazione in cavi LAN presentino la seguente combinazione di proprietà:

- buona resistenza chimica e termica;



- buone proprietà di isolamento elettrico (bassa costante dielettrica e basso fattore di dissipazione);
- buona processabilità, intesa come alta velocità di estrusione con assenza di melt-fracture e rotture del cono di estrusione;
- mantenimento sul cavo finito delle seguenti proprietà meccaniche conformi alla norma UL 444:
 - carico e allungamento a rottura misurati a 23°C maggiori o uguali a, rispettivamente, 17,2 MPa e 200%;
 - il carico e l'allungamento a rottura dopo aging termico a 232°C per 7 giorni devono mantenere almeno il 75% del loro valore iniziale.

Nell'arte é noto usare in queste applicazioni copolimeri del TFE con HFP e perfluoroalchilvinileteri, in particolare TFE/HFP/FPVE (TFE = tetrafluoroetilene, HFP = esafluoropropene, FPVE = perfluoropropilviniletere) oppure TFE/HFP/FEVE (FEVE = perfluoroetilviniletere).

Nel brevetto US 5.703.185 si descrive un copolimero TFE/HFP/FEVE per applicazione nei cavi, che consente di raggiungere velocità di estrusione maggiori rispetto al copolimero TFE/HFP/FPVE. Tuttavia anche quando si utilizza il copolimero contenente FEVE, in base ai risultati riportati negli esempi del brevetto US si osserva che a velocità di estrusione dell'ordine di 800-900 m/min, l'incidenza di difetti allo spark test é elevata, e vi sono da 3 a 4 sparks su una lun-

ghezza di 14 km di cavo. Per ottenere un'incidenza minore di difetti nel medesimo test, ad esempio un solo difetto per la stessa lunghezza del cavo, occorre ridurre la velocità di linea al di sotto di 800 m/min, in particolare di 732 m/min. Quindi per mantenere buone proprietà di isolamento del cavo é necessario ridurre la velocità di estrusione e di conseguenza la produttività del cavo. Pertanto i copolimeri fluorurati noti nell'arte non permettono di ottenere una combinazione di velocità di estrusione migliorata con migliorate proprietà di isolamento elettrico.

In EP 633.274 si descrivono terpolimeri di FMVE (perfluorometilvinilietere) TFE e perfluoroalchilvinilietere, in particolare FPVE, utilizzati anche per la preparazione di cavi. La Richiedente ha trovato che utilizzando questi terpolimeri non si ha la combinazione di proprietà migliorate sopra indicata perché le velocità di estrusione sono inferiori a 800 m/min e il numero di difetti allo spark test é elevato.

Era sentita l'esigenza di avere a disposizione polimeri da utilizzare nella preparazione di cavi LAN, in particolare per preparare guaine di rivestimento del conduttore, che avessero la seguente combinazione di proprietà:

- buona resistenza chimica e termica;
- buone proprietà di isolamento elettrico, in particolare bassa costante dielettrica e basso fattore di dissipazione;

- buona processabilità, intesa come combinazione delle seguenti proprietà:
 - alta velocità di estrusione, dell'ordine di circa 800, in particolare dell'ordine di 900 m/min, o superiori;
 - assenza di melt-fracture e di rotture del cono di estrusione;
 - spark test: al massimo due difetti su 14 km di cavo con velocità di estrusione di 900 m/min;
 - mantenimento sul cavo finito delle proprietà meccaniche conformi alla norma UL 444.

La Richiedente ha sorprendentemente e inaspettatamente trovato polimeri fluorurati a base di TFE da utilizzare nella preparazione di cavi LAN, che risolvono detto problema tecnico.

Costituisce un oggetto della presente invenzione copolimeri costituiti da TFE e FMVE, aventi la seguente composizione:

- FMVE come per cento in moli da 2,5% a 8%, preferibilmente da 3,7% a 5,2%;

essendo le moli % di TFE il complemento a 100% delle moli di FMVE.

Preferibilmente i copolimeri dell'invenzione hanno le seguenti proprietà:

- Melt Flow Index (ASTMD-1238) da 8 g/10 min a 50 g/10 min,



preferibilmente da 20 g/10 min a 40 g/10 min;

- la temperatura di seconda fusione $T(\text{melt})$ da 250°C a 300°C, preferibilmente 275°C-289°C.

I copolimeri dell'invenzione presentano la seguente migliorata combinazione di proprietà:

- buona resistenza chimica e termica;
- migliorata proprietà di isolamento elettrico (bassa costante dielettrica e basso fattore di dissipazione, anche a velocità di estrusione > 800 m/min, e anche > 900 m/min;
- migliorata processabilità, intesa come alta velocità di estrusione, maggiore di 800 m/minuto, preferibilmente di 900 m/min e anche 1000 m/min, con assenza di melt-fracture e rotture del cono di estrusione;
- spark test: al massimo due difetti su 14 km di cavo a velocità di 900 m/min;
- mantenimento sul cavo finito di proprietà meccaniche conformi alla norma UL 444.

I fluoropolimeri della presente invenzione possono essere preparati per polimerizzazione radicalica in solvente acquoso o organico. La polimerizzazione in emulsione in mezzo acquoso viene condotta in presenza di un iniziatore radicalico inorganico solubile in acqua, come ad esempio un perossido, un percarbonato, un persolfato o composti azo. Generalmente questi radicali hanno tempi di emivita sufficientemente lunghi, tali

che questi composti sono presenti durante tutto il tempo della polimerizzazione. In alcuni casi può essere aggiunto un agente riducente in modo da facilitare la decomposizione dell'iniziatore. Tali composti possono essere ad esempio sali di ferro. La quantità di iniziatore usata dipende dalla temperatura di reazione e dalle condizioni di reazione. In particolare questi polimeri sono sintetizzati a una temperatura compresa tra 60°C e 90°C, preferibilmente da 70°C a 80°C. Inoltre per la sintesi di questi copolimeri in particolare viene introdotto un trasferitore di catena in modo da regolare il peso molecolare del polimero, dando luogo a distribuzioni di pesi molecolari strette. I trasferitori utilizzati possono essere etano, metano, propano, cloroformio, ecc. La polimerizzazione in fase acquosa avviene in presenza di tensioattivi fluorurati come ad esempio sali di acidi perfluoroalchilcarbossilici (ad esempio perfluorocaprilato di ammonio, perfluorooctanoato di ammonio), o altri composti come ad esempio sali degli acidi perfluoroalcoossibenzensolfonici, come descritti ad esempio in EP 184.459. Per la sintesi dei copolimeri dell'invenzione è particolarmente vantaggioso effettuare la polimerizzazione in fase acquosa in presenza di perfluoropolietteri, che possono essere aggiunti nel mezzo di reazione sotto forma di emulsione acquosa in presenza di un agente disperdente idoneo, come viene descritto in EP 247.379 oppure, preferibilmente, in forma di microemulsione acquosa come descritto in USP 4.864.006.

In alternativa, la polimerizzazione può essere condotta in un solvente organico come descritto ad esempio in USP 3.642.742. L'iniziatore di polimerizzazione deve essere solubile nel solvente di reazione. Questi iniziatori possono essere alchilpercarbonati o perfluoroacilperossidi. I comonomeri vengono generalmente caricati nel reattore in forma di miscele gassose. La pressione di polimerizzazione viene mantenuta costante alimentando la miscela gassosa TFE/fluoroalchilvinilene. Le pressioni di reazione sono comprese tra 15 Atm (1,5 MPa) e 40 Atm (4 MPa), preferibilmente tra 20 Atm (2 MPa) e 30 Atm (3 MPa).

Il lattice viene coagulato ed il solido che si recupera viene essiccato e granulato. I granuli vengono estrusi in linea cavi per ricoprire un conduttore metallico, ad esempio rame. La temperatura di estrusione ha un valore che è generalmente almeno di 60°C superiore a quello della temperatura di seconda fusione del polimero.

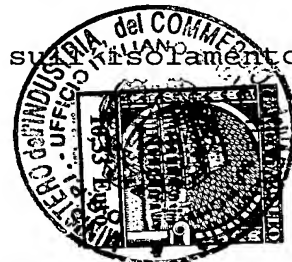
La Richiedente ha trovato che l'intervallo di composizione monomerica è critico per ottenere copolimeri TFE/FMVE con le proprietà richieste. Infatti aumentando la quantità di TFE nel copolimero oltre i limiti indicati nella presente invenzione, le proprietà meccaniche determinate su cavo (carico a rottura e allungamento a rottura) non rispettano i valori minimi richiesti dalla norma UL 444. Inoltre in questo caso la velocità raggiunta in linea cavi non è sufficientemente eleva-

ta e si ha una incidenza maggiore di spark failures rispetto ai cavi ricoperti con i copolimeri dell'invenzione.

La Richiedente ha trovato che utilizzando terpolimeri TFE/FMVE/FPVE, in cui la quantità di FMVE é nei limiti previsti nella presente invenzione, si ottengono velocità di linea inferiori rispetto ai copolimeri della presente invenzione. Si vedano gli esempi di confronto.

Inoltre, quando nei copolimeri dell'invenzione la quantità di FMVE é compresa nel range preferito, detti copolimeri sono particolarmente adatti per ottenere i cavi LAN in quanto hanno un fattore di dissipazione inferiore a quello dei polimeri attualmente utilizzati (TFE/HFP/FEVE), in modo da ottenere alle alte frequenze un migliorato isolamento del materiale.

I risultati della presente invenzione sono ancor più sorprendenti se si considera che nell'arte nota é riportato che i copolimeri TFE/perfluoroalchilvinileteri non sono idonei per essere utilizzati per gli scopi qui sopra descritti. Ad esempio, nel brevetto US SIRH130 viene indicato che un copolimero TFE/FPVE é svantaggioso per l'utilizzo nella copertura cavi in quanto detto copolimero é estraridibile ad alte velocità solo se si abbassa la viscosità del fuso. In questo modo, secondo il citato brevetto, si ha lo svantaggio di diminuire anche la stress crack resistance misurata attraverso la flex life. In US SIRH130 si afferma anche che quando la stress crack resistance diminuisce si manifestano rotture sull'isolamento del



cavo.

La Richiedente ha sorprendentemente trovato che nel caso dei copolimeri TFE/FMVE della presente invenzione viene mantenuta la buona processabilità ad alte velocità di estrusione, pur diminuendo la viscosità del fuso.

Inoltre le proprietà meccaniche delle guaine dei cavi ottenute con i copolimeri della presente invenzione sono conformi alle norme UL 444.

I seguenti esempi illustrano l'invenzione senza limitarne lo scopo.

ESEMPI

Le proprietà fisiche e meccaniche dei copolimeri illustrati negli esempi sono state determinate con i seguenti metodi:

Temperatura di seconda fusione $T(II)_{melt}$

La temperatura viene determinata mediante un calorimetro a scansione differenziale DSC (Perkin Elmer). Circa 10 mg di campione vengono riscaldati da temperatura ambiente a 350°C con una velocità di 10°C/min. Il campione viene mantenuto a 350°C per 5 min e quindi raffreddato fino a temperatura ambiente con una velocità di 10°C/min. Il campione viene di nuovo riscaldato a 350°C con le stesse modalità sopra indicate. Durante questa fase la temperatura corrispondente al massimo della curva endotermica di fusione viene registrata ed indicata come temperatura di seconda fusione.

Determinazione del Melt Flow Index (MFI)

La determinazione viene effettuata secondo la norma ASTM-D-1238.

Determinazione della Flex Life

La Flex Life viene determinata secondo la norma ASTM D 2176-63T.

Determinazione delle proprietà meccaniche sul cavo secondo norma UL 444

Si prelevano diversi campioni del cavo prodotto e si determinano le proprietà meccaniche della guaina isolante, prima e dopo invecchiamento termico per 7 giorni a 232°C. Le proprietà meccaniche vengono valutate alla temperatura di 23°C.

ESEMPIO 1

Preparazione di un polimero TFE/FMVE 96/4 secondo l'invenzione e ricopertura di un conduttore con una guaina costituita dal polimero

In un'autoclave verticale da 22 litri in acciaio AISI 316, munita di agitatore funzionante a 400 rpm, dopo aver fatto il vuoto sono caricati in successione 13,9 litri di acqua demineralizzata, 128 g di una microemulsione preparata secondo il brevetto US 4.864.006. Poi si riscalda fino a raggiungere la temperatura di 75°C. A questa temperatura vengono caricati 0,535 bar ($5,35 \times 10^4$ Pa) di etano e 3,16 bar assoluti ($3,16 \times 10^5$ Pa) di FMVE. Viene poi aggiunta tramite compressore una miscela gassosa di TFE/FMVE in rapporto molare di TFE/FMVE di 24

fino a raggiungere una pressione di 21 bar assoluti ($2,1 \times 10^6$ Pa).

La composizione della miscela gassosa presente nel cielo dell'autoclave viene analizzata tramite gascromatografia. Prima che la reazione si inneschi la fase gas risulta essere costituita dai seguenti composti, nelle percentuali molari indicate: TFE 78,7%, FMVE 19,6%, etano 1,7%. Tramite una pompa dosatrice con una portata di 170 ml/h, si alimenta una soluzione di KPS (potassio persolfato) 0,0103 M. La pressione di polimerizzazione viene mantenuta costante alimentando la suddetta miscela monomerica e quando sono stati alimentati 8.800 g della suddetta miscela, l'alimentazione dei monomeri viene interrotta. L'agitazione viene interrotta e si lascia scendere la pressione fino a raggiungere 6 bar assoluti (6×10^5 Pa). Si raffredda il reattore a temperatura ambiente, si scarica l'emulsione e si coagula con acido nitrico 65%. Il polimero viene lavato con acqua e poi essiccato a 220°C . La composizione polimerica nominale (calcolata in base ai monomeri alimentati), risulta la seguente: FMVE 6,5% in peso (4% in moli), TFE 93,5% in peso (96% in moli).

La Tabella 1 riporta la composizione e alcune proprietà chimico-fisiche del polimero.

Il copolimero TFE/FMVE viene estruso su un cavo AWG 24 di rame, avente diametro 0,51 mm, utilizzando una linea per ricopertura cavi in cui viene impiegata una tecnica di estru-

sione con filiera a tubo. La filiera é costituita da un die avente diametro di circa 8 mm e un tip avente diametro di circa 5 mm. Lo spessore della guaina isolante che ricopre il conduttore é di 0,15 mm, ottenendo in tal modo un rapporto di stiro (draw down ratio) di circa 110. La lunghezza del cono di polimero fuso uscente dalla testa di estrusione é di circa 5 cm e la distanza dalla vasca di raffreddamento é almeno di 10 cm. Il profilo di temperatura impostato nell'estrusore é il seguente:

$$T_1 = 250^{\circ}\text{C}$$

$$T_2 = 320^{\circ}\text{C}$$

$$T_3 = 355^{\circ}\text{C}$$

$$T_4 = 375^{\circ}\text{C}$$

$$T_5 = 390^{\circ}\text{C}$$

$$T_{\text{FLANGIA}} = 390^{\circ}\text{C}$$

$$T_{\text{BODY}} = 400^{\circ}\text{C}$$

$$T_{\text{DIE HOLDER}} = 410^{\circ}\text{C}$$

$$T_{\text{DIE}} = 420^{\circ}\text{C}$$

Il cavo di rame viene preriscaldato ad una temperatura fra i 90°C e 110°C . Utilizzando queste condizioni il cavo può essere tirato a velocità crescenti impostando le opportune velocità di rotazione della vite dell'estrusore fino a quando si raggiunge instabilità di flusso del polimero (oscillazioni, rotture del cono, ecc.).

La qualità del cavo viene monitorata in linea mediante



uno spark tester mediante il quale si misura, sulla base di una differenza di potenziale applicata, quante scariche elettriche si verificano durante la produzione del cavo. Queste scariche si verificano in corrispondenza di difetti nella guaina isolante. Come lunghezza di riferimento per il rilevamento del numero di scariche sono stati considerati 14 Km di cavo prodotto.

In Tabella 2 é riportata la velocità massima raggiunta e il numero di scariche (spark failures) che si verificano per 14 Km di cavo prodotto.

Il cavo viene avvolto su bobine di raccolta. Diversi campioni del cavo prodotto vengono prelevati e si determinano le proprietà meccaniche della guaina isolante, prima e dopo invecchiamento termico per 7 giorni a 232°C, come richiesto dalla norma UL 444.

I risultati sono riportati in Tabella 3.

ESEMPIO 2 Confronto

Preparazione di un cavo conduttore con guaina costituita da un terpolimero TFE/FMVE/FPVE

Si é utilizzato il terpolimero TFE/FMVE/FPVE avente composizione, espressa come percento in moli TFE 96,15% FMVE 3,5%, FPVE 0,35%, commercialmente noto come Hyflon®MFA 840, preparato secondo il brevetto US 5.463.006.

Granuli del terpolimero vengono estrusi per ottenere un cavo ricoperto come descritto nell'esempio 1.

In Tabella 1 sono riportate la composizione e alcune proprietà chimico-fisiche del polimero.

In Tabella 2 sono riportate la velocità massima raggiunta e il numero di scariche (spark failures) che si verificano per 14 Km di cavo prodotto; in Tabella 3 le proprietà meccaniche della guaina isolante prima e dopo invecchiamento termico per 7 giorni a 232°C (norma UL 444).

ESEMPIO 3

Preparazione di un polimero TFE/FMVE 96,3/3,7 e successiva estrusione in linea cavi

Si ripete la polimerizzazione descritta nell'esempio 1 ad eccezione che per la quantità dei seguenti componenti:

- etano: 0,515 bar assoluti ($5,15 \times 10^4$ Pa);
- FMVE: 2,87 bar assoluti ($2,87 \times 10^5$ Pa);
- rapporto molare TFE/FMVE nella miscela monomerica alimentata: 26,03;
- composizione della miscela gassosa presente nel cielo del reattore (analizzata tramite gascromatografia) prima dell'innesco della reazione, espressa come per cento in moli: TFE 82,5%, FMVE 16,0%, etano 1,5%.

La composizione polimerica nominale é la seguente: FMVE 6% in peso (3,7% in moli), TFE 94% in peso (96,3% in moli). In Tabella 1 sono riportate la composizione e alcune proprietà chimico-fisiche del polimero.

I granuli ottenuti vengono estrusi per ottenere un cavo

ricoperto come descritto nell'esempio 1.

In Tabella 2 sono riportate la velocità massima raggiunta e il numero di scariche (spark failures) che si verificano per 14 Km di cavo prodotto; in Tabella 3 le proprietà meccaniche della guaina isolante prima e dopo invecchiamento termico per 7 giorni a 232°C (norma UL 444).

ESEMPIO 4

Preparazione di un polimero TFE/FMVE 95/5 e successiva estrusione in linea cavi

Si ripete la polimerizzazione descritta nell'esempio 1 ad eccezione che per le quantità dei seguenti componenti:

- etano: 0,44 bar assoluti ($4,4 \times 10^4$ Pa);
- FMVE: 4,1 bar assoluti ($4,1 \times 10^5$ Pa);
- rapporto molare TFE/FMVE nella miscela monomerica alimentata: 19;
- composizione della miscela gassosa presente nel cielo del reattore prima dell'innescio della reazione, espressa come per cento in moli: TFE 73,3%, FMVE 25,5%, etano 1,2%.

La composizione polimerica nominale risulta la seguente: FMVE 8% in peso (5% in moli), TFE 92% in peso (95% in moli).

In Tabella 1 sono riportate la composizione e alcune proprietà chimico-fisiche del polimero.

I granuli ottenuti vengono estrusi per ottenere un cavo ricoperto come descritto nell'esempio 1.

In Tabella 2 sono riportate la velocità massima raggiunta

e il numero di scariche (spark failures) che si verificano per 14 Km di cavo prodotto.

In Tabella 3 vengono indicate le proprietà meccaniche della guaina isolante prima e dopo invecchiamento termico per 7 giorni a 232°C (norma UL 444).

ESEMPIO 5 Confronto

Preparazione di un polimero TFE/FMVE 98/2 e successiva estrusione in linea cavi

Si ripete la polimerizzazione descritta nell'esempio 1 ad eccezione che per le quantità dei seguenti componenti:

- etano: 0,64 bar assoluti ($6,4 \times 10^4$ Pa);
- FMVE: 1,52 bar assoluti ($1,52 \times 10^5$ Pa);
- rapporto molare TFE/FMVE nella miscela monomerica alimentata: 49;
- composizione della miscela gassosa presente nel cielo del reattore prima dell'innesco della reazione, espressa come per cento in moli: TFE 89,3%, FMVE 9%, etano 1,7%.

La composizione polimerica nominale risulta la seguente: FMVE 3,3% in peso (2% in moli), TFE 96,7% in peso (98% in moli).

In Tabella 1 sono riportate la composizione e alcune proprietà chimico-fisiche del polimero.

I granuli ottenuti vengono estrusi per ottenere un cavo ricoperto come descritto nell'esempio 1.

In Tabella 2 sono riportate la velocità e la temperatura raggiunta



e il numero di scariche (spark failures) che si verificano per 14 Km di cavo prodotto.

Utilizzando questo polimero si é osservato che a velocità superiori alla massima indicata in Tabella di 100 m/min si verifica la rottura del cono di estrusione.

In Tabella 3 sono indicate le proprietà meccaniche della guaina isolante prima e dopo invecchiamento termico per 7 giorni a 232°C (norma UL 444).

ESEMPIO 6 Confronto

Preparazione di un cavo conduttore con guaina costituita da un terpolimero TFE/HFP/FEVE secondo il brevetto US 5.703.185

Granuli di un terpolimero TFE/HFP/FEVE avente la composizione, espressa come percento in moli, riportata in Tabella 1, vengono estrusi per ottenere un cavo ricoperto come descritto nell'esempio 1.

In Tabella 1 sono riportate la composizione e alcune proprietà chimico-fisiche del polimero.

In Tabella 2 sono riportate la velocità massima raggiunta e il numero di scariche (spark failures) che si verificano per 14 Km di cavo prodotto; in Tabella 3 le proprietà meccaniche della guaina isolante prima e dopo invecchiamento termico per 7 giorni a 232°C (norma UL 444).

ESEMPIO 7

Preparazione di un polimero TFE/FMVE 93,7/6,3 e successiva estrusione in linea cavi

Si ripete la polimerizzazione descritta nell'esempio 1 ad eccezione che per le quantità dei seguenti componenti:

- etano: 0,405 bar assoluti ($4,05 \times 10^4$ Pa);
- FMVE: 4,5 bar assoluti ($4,5 \times 10^5$ Pa);
- rapporto molare TFE/FMVE nella miscela monomerica alimentata: 14,87;
- composizione della miscela gassosa presente nel cielo del reattore prima dell'innesco della reazione, espressa come per cento in moli: TFE 72,6%, FMVE 25,8%, etano 1,6%.

La composizione polimerica nominale risulta la seguente: FMVE 10,04% in peso (6,3% in moli), TFE 89,96% in peso (93,7% in moli).

In Tabella 1 sono riportate la composizione e alcune proprietà chimico-fisiche del polimero.

I granuli ottenuti vengono estrusi per ottenere un cavo ricoperto come descritto nell'esempio 1.

In Tabella 2 sono riportate la velocità massima raggiunta e il numero di scariche (spark failures) che si verificano per 14 Km di cavo prodotto.

In Tabella 3 vengono indicate le proprietà meccaniche della guaina isolante prima e dopo invecchiamento termico per 7 giorni a 232°C (norma UL 444).

Commenti ai risultati degli esempi

Le Tabelle mostrano che aumentando la quantità di TFE nel copolimero, si veda Tabella 3, oltre i limiti della presente invenzione, si veda l'esempio 5 cfr (TFE = 98% in moli) le proprietà meccaniche determinate su cavo (carico a rottura e allungamento a rottura per esempio 5 cfr) sono inferiori ai corrispondenti valori minimi richiesti dalla norma UL 444. Inoltre la velocità raggiunta in linea cavi é molto bassa (Tabella 2), con un'incidenza elevata di spark failures.

La Tabella 2 mostra che il cavo ottenuto dal terpolimero TFE/FMVE/FPVE si estrude a una velocità di linea inferiore rispetto al cavo ottenuto con il copolimero secondo la presente invenzione.

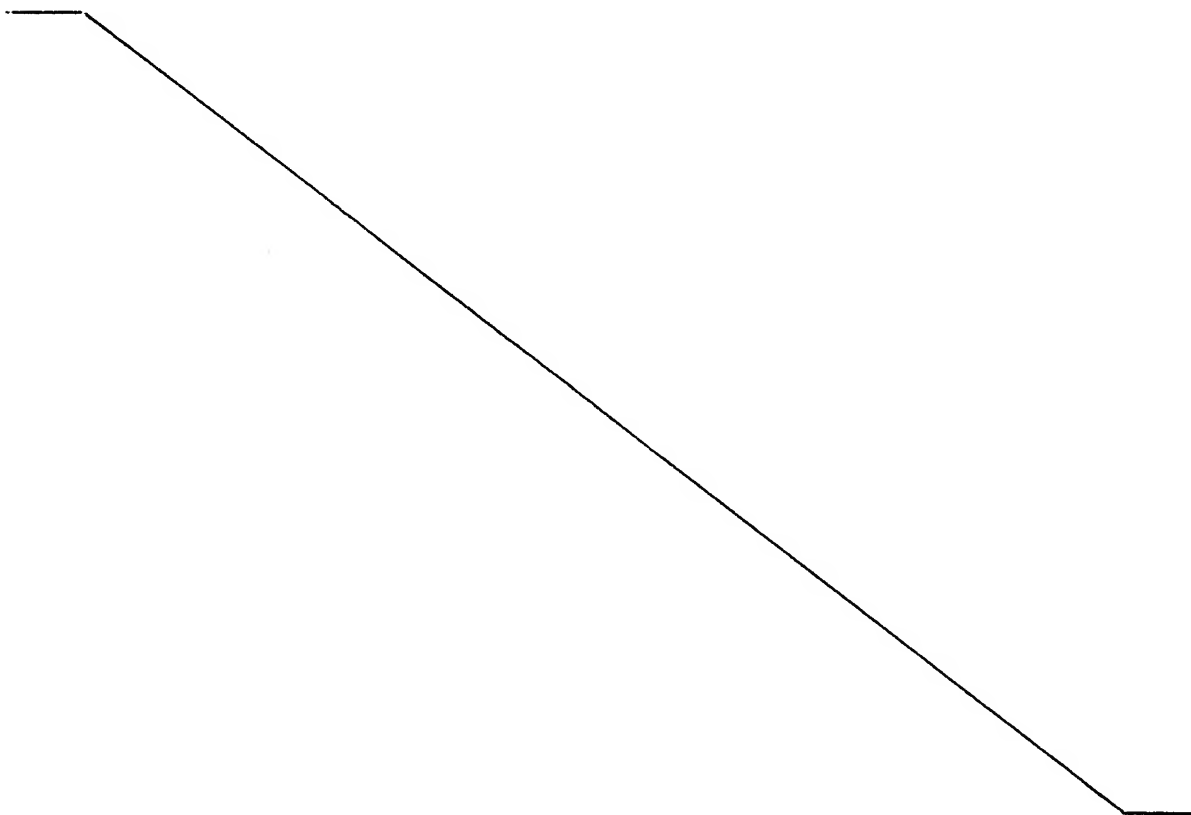


Tabella 1

Composizione e proprietà chimico- fisiche dei copolimeri degli esempi 1-5				
Esempi	Composizione polimeri		T(II)melt (°C)	MFI (g/10')
	Monomeri	% moli		
1	TFE/FMVE	96/4	286,5	22
2 cfr	TFE/FMVE/FPVE	96,15/3,5/0,35	285	22
3	TFE/FMVE	96,3/3,7	290	22
4	TFE/FMVE	95,0/5,0	274	23
5 cfr	TFE/FMVE	98/2	305	21
6 cfr	TFE/HFP/FEVE	91,7/8/0,3	-	-
7	TFE/FMVE	93,7/6,3	264	21



Tabella 2

Velocità di linea (wire speed) e spark test (failures/14 km) dei polimeri degli esempi utilizzati per ricoprire cavi AWG 24, aventi diametro 0,81 mm		
Esempi	Velocità linea (wire speed) m/min	Spark test Spark failures /14 km
1	900	2
2 cfr	600	3
3	900	2
4	900	2
5 cfr	100	2*
6 cfr	900	4
7	900	2

* frequenti rotture del cono di estrusione

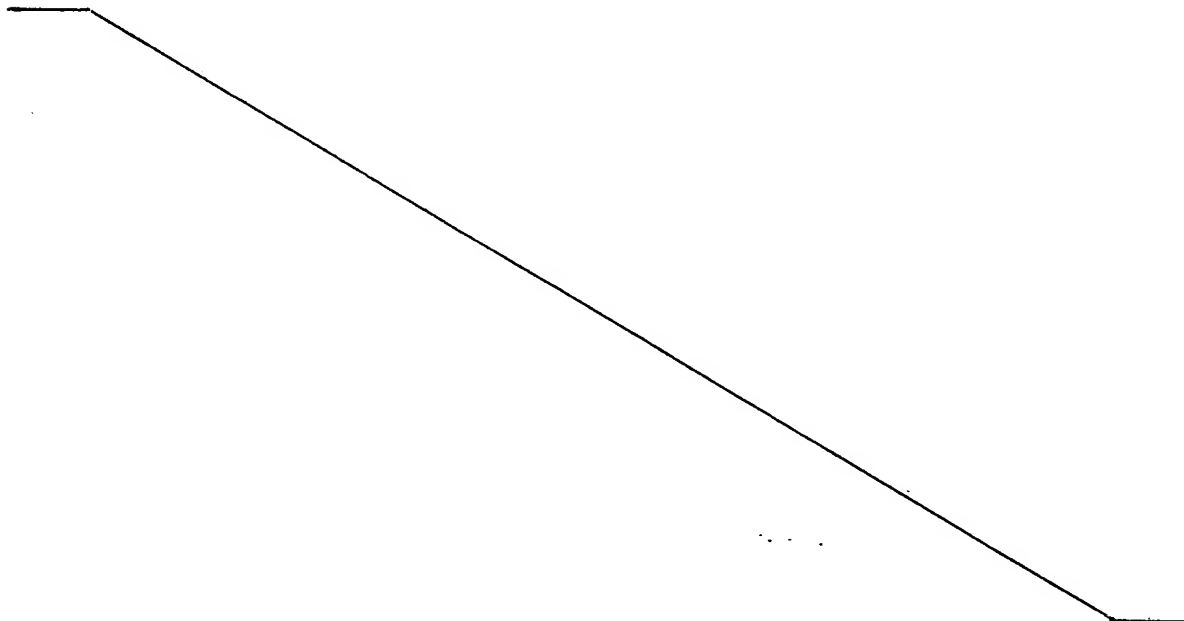


Tabella 3

Proprietà meccaniche (carico ed allungamento a rottura) su cavi con guaina formata con i copolimeri degli esempi, prima e dopo invecchiamento termico (aging) a 232°C per 7 giorni (UL 444). Nella colonna in cui sono riportati i valori di carico a rottura dopo aging, tra parentesi sono indicate le percentuali rispetto ai valori iniziali				
Esempi	Cavo estruso		Cavo dopo aging	
	carico a rottura (MPa)	all. a rottura (%)	carico a rottura (MPa)	all. a rottura (%)
1	18,2	210	17,8 (98%)	214
2 cfr	18	200	17 (94%)	200
3	17,2	260	14 (81%)	240
4	20	220	17,6 (88%)	200
5 cfr	13,3*	60**	-	-

** valore di allungamento a rottura inferiore al minimo (200%) richiesto dalla norma UL 444

RIVENDICAZIONI

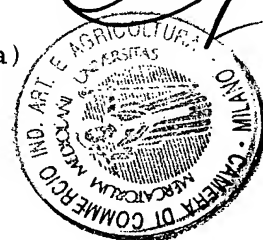
1. Copolimeri costituiti da TFE e FMVE, aventi la seguente composizione:
 - FMVE come per cento in moli da 2,5% a 8%, preferibilmente da 3,7% a 5,2%;essendo le moli % di TFE il complemento a 100% delle moli di FMVE.
2. Copolimeri secondo la rivendicazione 1 aventi le seguenti proprietà:
 - Melt Flow Index (ASTMD-1238) da 8 g/10 min a 50 g/10 min, preferibilmente da 20 g/10 min a 40 g/10 min;
 - la temperatura di seconda fusione T(melt) da 250°C a 300°C, preferibilmente 275°C-289°C.
3. Uso dei copolimeri secondo le rivendicazioni 1-2 per preparare mediante estrusione guaine per cavi.
4. Uso secondo la rivendicazione 3 in cui i cavi sono cavi LAN.
5. Cavi aventi guaine costituite dai polimeri delle rivendicazioni 1-2.

Milano, 16 LUG. 2002

p. AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)



Ministry of the Productive Activities
General Direction for the Productive Development
and the Competitiveness
Patents and Trademarks Italian Office
Office G2

Authentication of a copy of documents referring to the
application for a patent of the industrial invention No.

MI2002 A 001561

It is hereby declared that the attached
document is the true copy of the original
document filed together with the above
mentioned application for a patent, the
data of which result from the enclosed
filing minutes.

Rome, JUNE 9, 2003

Signed for the Director

Eng. DI CARLO

S E A L

TO THE MINISTRY OF INDUSTRY, COMMERCE AND HANDICRAFT
CENTRAL PATENT OFFICE - ROME
APPLICATION FOR INDUSTRIAL PATENT

AF 2636/031

A. APPLICANT (I)

1) Surname, name/company, type AUSIMONT S.p.A. applicant's code residence code
town, (prov.)/country MILANO identification code 0000000297390159
2) Surname, name/company, type identification code
town, (prov.)/country

B. REPRESENTATIVE:

Surname name SAMA DANIELE representative's code prof. ref. no. tax code no. 0000010441370151
Name of patent agency SAMA PATENTS
Address Via G.B. Morgagni no. 2 town MILANO post code 20129 (prov.) MI

C. ELECTIVE DOMICILE:

name no. town post code (prov.)
Address

D. TITLE:

proposed class (sect./subcl.):
"TFE COPOLYMERS"

E. DESIGNATED INVENTORS.

Surname, name Surname, name
1) 1)
2) 2)

F. PRIORITY:

country priority code type number date
1)
2)

G. AUTHORIZED CULTURE CENTRE FOR MICROBIOLOGICAL PROCESSES name:

H. SPECIAL NOTES:

DOCUMENTATION ATTACHED:

1) 2 RES/YES no 24 description with abstract and claims
2) RES/YES no drawing figures
3) 1 RES/YES/NO power of attorney/reference to general power MI97A 001767
4) RES/YES/NO designation of inventor
5) RES/YES/NO no documents of ownership with Italian translations
6) RES/YES/NO authorisation
7) RES/YES/NO complete name of applicant
8) receipt for payment of L. Euro 291,80 date

Certified copy of this document required? YES/NO

YES

COMPILED ON 16/07/2002

THE APPLICANT(S) p. AUSIMONT S.p.A.
SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)

CONTINUATION YES/NO NO

PROVINCIAL DEPT. IND. COMM. HANDICRAFT OF MILANO code 15
STATEMENT OF FILING: APPLICATION NO MI2002A 001561 Reg. A
Year: 2002 day 16 of the month of JULY

The above mentioned applicant(s) has(have) presented to me, the undersigned, this application consisting of 001 additional pages for the granting of the above mentioned patent.

I. NOTES OF THE DELEGATE

THE DELEGATE

Official
stamp

THE REGISTRAR
M. CORTONESI

TFE COPOLYMERS

ABSTRACT

Copolymers formed by TFE and FMVE containing FMVE in per cent by moles from 2.5% to 8%; the % TFE moles being the complement to 100% of the FMVE moles.

Description of the industrial invention in the name of:

AUSIMONT S.p.A., of Italian nationality, with head office in Milano, Piazzetta Maurilio Bossi, 3.

* * * * *

The present invention relates to polymers used for the preparation of LAN cables (Local Area Network) for communications.

More specifically the present invention relates to fluorinated polymers used for the LAN cables preparation having improved properties, in particular intended as extrusion rate combined with improved electric insulation properties.

It is known in the prior art that LAN cables are obtained by extrusion and consist of a metal cable covered with a polymer, among which fluorinated polymers, acting as insulator (primary cable). The LAN builds can also be formed by a series of interlaced primary cables, covered by a sheath or external jacket, constituted by a polymer which can be the same or different from the polymer used for the primary cable. The obtained primary cable must have specific mechanical and electric properties.

For this ground it is required that the polymers used for the application in LAN cables show the following property combination:

- good chemical and thermal resistance;

- good electric insulation properties (low dielectric constant and low dissipation factor);
- good processability, as high extrusion speed with absence of melt-fracture and cracks of the extrusion cone;
- maintenance on the finished cable of the following mechanical properties according to the UL 444 standard:
 - stress and elongation at break determined at 23°C higher than or equal to, respectively, 17.2 MPa and 200%;
 - the stress and elongation at break after thermal aging at 232°C for 7 days must maintain at least 75% of their initial value.

It is known in the prior art the use in said applications of TFE copolymers with HFP and perfluoroalkylvinylethers, in particular TFE/HFP/FPVE (TFE = tetrafluoroethylene, HFP = hexafluoropropene, FPVE = perfluoropropylvinylether) or TFE/HFP/FEVE (FEVE = perfluoroethylvinylether).

In USP 5,703,185 a TFE/HFP/FEVE copolymer for application in cables is described, which allows to reach higher extrusion speeds with respect to the TFE/HFP/FPVE copolymer. However even when the copolymer containing FEVE is used, on the basis of the results reported in the Examples of US patent, it is observed that at an extrusion speed of the order of 800-900 m/min, the incidence of defects at the spark

test is high, and there are from 3 to 4 sparks on a length of 14 km of cable. To obtain a lower incidence of defects in the same test, for example only one defect for the same cable length, it is necessary to reduce the wire speed under 800 m/min, in particular 732 m/min. Therefore to maintain good cable insulation properties it is necessary to reduce the extrusion speed and consequently the cable productivity. Therefore the known fluorinated copolymers of the prior art do not allow to obtain an improved combination of extrusion speed with improved electric insulation properties.

In EP 633,274 FMVE (perfluoromethylvinylether), TFE and perfluoroalkylvinylether terpolymers, in particular FPVE, are described, also used for preparing cables. The Applicant has found that by using said terpolymers there is not the above mentioned combination of improved properties since the extrusion rates are lower than 800 m/min and the defect number at the spark test is high.

The need was felt to have available polymers to be used in the preparation of LAN cables, in particular for preparing wire coating sheaths, which had the following property combination:

- good chemical and thermal resistance;
- good electric insulation properties, in particular low dielectric constant and low dissipation factor;

- good processability, intended as a combination of the following properties:
 - high extrusion rate, of the order of about 800, in particular of the order of 900 m/min, or higher;
 - absence of melt-fracture and cracks of the extrusion cone;
 - spark test: at most two defects on 14 km of cable at extrusion rate of 900 m/min;
 - maintenance on the finished cable of the mechanical properties according to the UL 444 standard.

The Applicant has surprisingly and unexpectedly found fluorinated TFE-based polymers to be used in the LAN cable preparation which solve said technical problem.

An object of the present invention are copolymers formed by TFE and FMVE, having the following composition:

- FMVE in per cent by moles from 2.5% to 8%, preferably from 3.7% to 5.2%;

the % TFE moles being the complement to 100% of the FMVE moles.

Preferably the invention copolymers have the following properties:

- Melt Flow Index (ASTMD-1238) from 8 g/10 min to 50 g/10 min, preferably from 20 g/10 min to 40 g/10 min;
- the second melting temperature T (melt) from 250°C to

300°C, preferably 275°C-289°C.

The invention copolymers show the following improved property combination:

- good chemical and thermal resistance;
- improved electric insulation property (low dielectric constant and low dissipation factor, even at extrusion rate > 800 m/min, and also > 900 m/min;
- improved processability, intended as high extrusion rate, higher than 800 m/minute, preferably of 900 m/min and even 1000 m/min, with absence of melt-fracture and cracks of the extrusion cone;
- spark test: at most two defects on 14 km of cable at the speed of 900 m/min;
- maintenance on the finished cable of mechanical properties according to the UL 444 standard.

The present invention fluoropolymers can be prepared by radical polymerization in aqueous or organic solvent. The emulsion polymerization in aqueous medium is carried out in the presence of a water-soluble inorganic radical initiator, such for example a peroxide, a percarbonate, a persulphate or azo compounds. Generally said radicals have sufficiently long half-life times, such that said compounds are present during the whole polymerization. In some cases a reducing agent can be added so to make easier the initiator decomposition. Said

compounds can for example be iron salts. The used initiator amount depends on the reaction temperature and on the reaction conditions. In particular said polymers are synthesized at a temperature in the range 60°C-90°C, preferably 70°C-80°C. Besides for the synthesis of said copolymers in particular a chain transfer agent is introduced so to regulate the polymer molecular weight, giving narrow molecular weight distributions. The used transfer agents can be ethane, methane, propane, chloroform, etc. The polymerization in aqueous phase takes place in the presence of fluorinated surfactants such for example perfluoroalkylcarboxylic acid salts (for example ammonium perfluorocaprylate, ammonium perfluorooctanoate), or other compounds such for example perfluoroalkoxybenzen-sulphonic acid salts, as described for example in EP 184,459. For the invention copolymer synthesis it is particularly advantageous to carry out the polymerization in aqueous phase in the presence of perfluoropolyethers, which can be added in the reaction medium under the form of aqueous emulsion in the presence of a suitable dispersing agent, as described in EP 247,379 or, preferably, in the form of aqueous microemulsion as described in USP 4,864,006.

Alternatively, the polymerization can be carried out in an organic solvent as described for example in USP 3,642,742.

The polymerization initiator must be soluble in the reaction solvent. Said initiators can be alkylpercarbonates or perfluoroacylperoxides. The comonomers are generally fed to the reactor in the form of gaseous mixtures. The polymerization pressure is maintained constant by feeding the gaseous mixture TFE/fluoroalkylvinylether. The reaction pressures are in the range 15 Atm (1.5 MPa)-40 Atm (4 MPa), preferably in the range 20 Atm (2 MPa)-30 Atm (3 MPa).

The latex is coagulated and the recovered solid is dried and granulated. The granules are extruded in wire line to cover a metal conductor, for example copper. The extrusion temperature has a value which is generally at least 60°C higher than that of the second melting temperature of the polymer.

The Applicant has found that the monomeric composition range is critical to obtain TFE/FMVE copolymers having the required properties. Indeed by increasing the TFE amount in the copolymer over the limits indicated in the present invention, the mechanical properties determined on the cable (stress and elongation at break) do not satisfy the minimum values required by the UL 444 standard. Furthermore in this case the reached wire speed is not sufficiently high and there is a greater incidence of spark failures with respect to the cables covered with the invention copolymers.

The Applicant has found that by using TFE/FMVE/FPVE terpolymers, wherein the FMVE amount is in the limits expected in the present invention, lower wire speeds are obtained with respect to the copolymers of the present invention. See the comparative Examples.

Furthermore, when in the invention copolymers the FMVE amount is in the preferred range, said copolymers are particularly suitable to obtain LAN cables since they have a dissipation factor lower than that of the polymers at present used (TFE/HFP/FEVE), so to obtain at high frequencies an improved material insulation.

The results of the present invention are still more surprising if it is considered that in the prior art it is reported that the TFE/perfluoroalkylvinylethers copolymers are not suitable to be used for the above described purposes. For example, in US patent SIRH130 it is stated that a TFE/FPVE copolymer is disadvantageous for the use in the wire covering since said copolymer is extrudable at high speeds only if the melt viscosity is lowered. In this way, according to the mentioned patent, there is the drawback to also decrease the stress crack resistance determined by the flex life. In US SIRH130 it is also stated that when the stress crack resistance decreases, cracks on the cable insulation appear.

The Applicant has surprisingly found that in the case of

the TFE/FMVE copolymers of the present invention the good processability at high extrusion rates is maintained, even decreasing the melt viscosity.

Besides, the mechanical properties of the cable sheaths obtained with the copolymers of the present invention comply with the UL 444 standards.

The following Examples illustrate the invention without limiting the scope thereof.

EXAMPLES

The physical and mechanical properties of the copolymers illustrated in the Examples have been determined by the following methods:

Second melting temperature T(II)melt

The temperature is determined by a differential scanning calorimeter (Perkin Elmer). Approximately 10 mg of specimen are heated from room temperature up to 350°C with a 10°C/min rate. The specimen is maintained at 350°C for 5 min and then cooled to room temperature with a 10°C/min rate. The specimen is heated again up to 350°C with the same above described modalities. During this phase the temperature corresponding to the maximum of the melting endothermal curve is recorded and indicated as second melting temperature.

Determination of the Melt Flow Index (MFI)

The determination is carried out according to the ASTM D-

1238 standard.

Flex Life determination

The Flex Life is determined according to the ASTM D 2176-63T standard

Determination of the mechanical properties on the cable according to UL 444 standard

Various specimens of the manufactured cable are drawn and the mechanical properties of the insulating sheath are determined, before and after thermal aging for 7 days at 232°C. The mechanical properties are evaluated at the temperature of 23°C.

EXAMPLE 1

Preparation of a TFE/FMVE 96/4 polymer according to the invention and covering of a conductor with a sheath formed by the polymer

13.9 litres of demineralized water, 128 g of a microemulsion prepared according to USP 4,864,006 are introduced in sequence in a 22 litre AISI 316 steel vertical autoclave, equipped with stirrer working at 400 rpm, after vacuum has been made. Then it is heated until reaching the temperature of 75°C. At this temperature 0.535 bar (5.35×10^4 Pa) of ethane and 3.16 absolute bar (3.16×10^5 Pa) of FMVE are fed. Then a gaseous TFE/FMVE mixture in molar ratio of TFE/FMVE of 24 until reaching a pressure of 21 absolute bar

(2.1×10^6 Pa) is added by a compressor.

The composition of the gaseous mixture present in the autoclave head analyzed by gaschromatography. Before the reaction starts the gaseous phase results to be formed by the following compounds, in the indicated molar percentages: TFE 78.7%, FMVE 19.6%, ethane 1.7%. By a metering pump with a flow-rate of 170 ml/h, a KPS solution (potassium persulphate) 0.0103 M is fed. The polymerization pressure is maintained constant by feeding the aforesaid monomeric mixture and when 8,800 g of the above mentioned mixture have been fed, the monomer feeding is interrupted. The stirring is stopped and the pressure is let decrease until it reaches 6 absolute bar (6×10^5 Pa). The reactor is cooled at room temperature, the emulsion is discharged and it is coagulated with nitric acid 65%. The polymer is washed with water and then dried at 220°C. The nominal polymeric composition (calculated on the basis of the fed monomers), is the following: FMVE 6.5% by weight (4% by moles), TFE 93.5% by weight (96% by moles).

Table 1 reports the composition and some chemico-physical properties of the polymer.

The TFE/FMVE copolymer is extruded on a AWG 24 copper cable having a diameter of 0.51 mm, using a wire covering line wherein an extrusion technique is used with pipe die. The die is formed by a die having a diameter of about 8 mm and a tip

having a diameter of about 5 mm. The thickness of the insulating sheath covering the conductor is of 0.15 mm, thus obtaining a draw down ratio of about 110. The length of the melted polymer cone coming out from the extrusion head is of about 5 cm and the distance from the cooling tank is at least of 10 cm. The temperature profile set in the extruder is the following:

$$T_1 = 250^{\circ}\text{C}$$

$$T_2 = 320^{\circ}\text{C}$$

$$T_3 = 355^{\circ}\text{C}$$

$$T_4 = 375^{\circ}\text{C}$$

$$T_5 = 390^{\circ}\text{C}$$

$$T_{\text{FLANGE}} = 390^{\circ}\text{C}$$

$$T_{\text{BODY}} = 400^{\circ}\text{C}$$

$$T_{\text{DIE HOLDER}} = 410^{\circ}\text{C}$$

$$T_{\text{DIE}} = 420^{\circ}\text{C}$$

The copper cable is preheated at a temperature from 90°C to 110°C. By using said conditions the cable can be stretched at rising rates by setting the suitable rotation speeds of the extruder screw until reaching polymer flow instability (oscillations, cone cracks, etc.).

The cable quality is monitored in line by a spark tester by which it is measured, on the basis of an applied potential difference, how many spark failures occur during the cable

manufacture. Said spark failures occur in correspondence of defects in the insulating sheath. As reference length for detecting the spark failure number, 14 km of produced cable have been considered.

The reached maximum speed and the spark failure number occurring for 14 km of manufactured cable are reported in Table 2.

The cable is wound on winding coils. Various specimens of the manufactured cable are drawn and the mechanical properties of the insulating sheath, before and after thermal aging for 7 days at 232°C, as required by the UL 444 standard, are determined.

The results are reported in Table 3.

EXAMPLE 2 (comparative)

Preparation of a wire with sheath formed by a TFE/FMVE/FPVE terpolymer

The TFE/FMVE/FPVE terpolymer has been used, having composition, expressed in per cent by moles TFE 96.15% FMVE 3.5%, FPVE 0.35%, commercially known as Hyflon®MFA 840, prepared according to US patent 5,463,006.

Granules of the terpolymer are extruded to obtain a wire covered as described in Example 1.

The composition and some chemico-physical properties of the polymer are reported in Table 1.

The reached maximum rate and the spark failure number occurring for 14 km of manufactured cable are reported in Table 2; the mechanical properties of the insulating sheath before and after thermal aging for 7 days at 232°C (UL 444 standard) are reported in Table 3.

EXAMPLE 3

Preparation of a TFE/FMVE 96.3/3.7 polymer and subsequent extrusion in wire line

The polymerization described in Example 1 is repeated except for the amount of the following components:

- ethane: 0.515 absolute bar (5.15×10^4 Pa);
- FMVE: 2.87 absolute bar (2.87×10^5 Pa);
- molar ratio TFE/FMVE in the fed monomeric mixture: 26.03;
- composition of the gaseous mixture present in the reactor head (analyzed by gaschromatography) before the reaction start, expressed in per cent by moles: TFE 82.5%, FMVE 16.0%, ethane 1.5%.

The nominal polymeric composition is the following: FMVE 6% by weight (3.7% by moles), TFE 94% by weight (96.3% by moles). The composition and some chemico-physical properties of the polymer are reported in Table 1.

The obtained granules are extruded to obtain a covered wire as described in Example 1.

The reached maximum rate and the spark failure number

occurring for 14 km of manufactured cable are reported in Table 2; the mechanical properties of the insulating sheath before and after thermal aging for 7 days at 232°C (UL 444 standard) are reported in Table 3.

EXAMPLE 4

Preparation of a TFE/FMVE 95/5 polymer and subsequent extrusion in wire line

The polymerization described in Example 1 is repeated except for the amount of the following components:

- ethane: 0.44 absolute bar (4.4×10^4 Pa);
- FMVE: 4.1 absolute bar (4.1×10^5 Pa);
- molar ratio TFE/FMVE in the fed monomeric mixture: 19;
- composition of the gaseous mixture present in the reactor head before the reaction start, expressed in per cent by moles: TFE 73.3%, FMVE 25.5%, ethane 1.2%.

The nominal polymeric composition is the following: FMVE 8% by weight (5% by moles), TFE 92% by weight (95% by moles).

The composition and some chemico-physical properties of the polymer are reported in Table 1.

The obtained granules are extruded to obtain a cable covered as described in Example 1.

The reached maximum rate and the spark failure number occurring for 14 km of manufactured cable are reported in Table 2.

The mechanical properties of the insulating sheath before and after thermal aging for 7 days at 232°C (UL 444 standard) are reported in Table 3.

EXAMPLE 5 (comparative)

Preparation of a TFE/FMVE 98/2 polymer and subsequent extrusion in wire line

The polymerization described in Example 1 is repeated except for the amount of the following components:

- ethane: 0.64 absolute bar (6.4×10^4 Pa);
- FMVE: 1.52 absolute bar (1.52×10^5 Pa);
- molar ratio TFE/FMVE in the fed monomeric mixture: 49;
- composition of the gaseous mixture present in the reactor head before the reaction start, expressed in per cent by moles: TFE 89.3%, FMVE 9%, ethane 1.7%.

The nominal polymeric composition is the following: FMVE 3.3% by weight (2% by moles), TFE 96.7% by weight (98% by moles).

The composition and some chemico-physical properties of the polymer are reported in Table 1.

The obtained granules are extruded to obtain a cable covered as described in Example 1.

The reached maximum rate and the spark failure number occurring for 14 km of manufactured cable are reported in Table 2.

By using said polymer it has been observed that at rates higher than the maximum rate indicated in the Table of 100 m/min, the extrusion cone fracture takes place.

The mechanical properties of the insulating sheath before and after thermal aging for 7 days at 232°C (UL 444 standard) are reported in Table 3.

EXAMPLE 6 (comparative)

Preparation of a wire with sheath formed by a TFE/HFP/FEVE terpolymer according to USP 5,703,185

Granules of a TFE/HFP/FEVE terpolymer having the composition, expressed in per cent by moles, reported in Table 1, are extruded to obtain a covered cable as described in Example 1.

The composition and some chemico-physical properties of the polymer are reported in Table 1.

The reached maximum rate and the spark failure number occurring for 14 km of manufactured cable are reported in Table 2; the mechanical properties of the insulating sheath before and after thermal aging for 7 days at 232°C (UL 444 standard) are reported in Table 3.

EXAMPLE 7

Preparation of a TFE/FMVE 93.7/6.3 polymer and subsequent extrusion in wire line

The polymerization described in Example 1 is repeated

except for the amounts of the following components:

- ethane: 0.405 absolute bar (4.05×10^4 Pa);
- FMVE: 4.5 absolute bar (4.5×10^5 Pa);
- molar ratio TFE/FMVE in the fed monomeric mixture: 14.87;
- composition of the gaseous mixture present in the reactor head before the reaction start, expressed in per cent by moles: TFE 72.6%, FMVE 25.8%, ethane 1.6%.

The nominal polymeric composition is the following: FMVE 10.04% by weight (6.3% by moles), TFE 89.96% by weight (93.7% by moles).

The composition and some chemico-physical properties of the polymer are reported in Table 1.

The obtained granules are extruded to obtain a cable covered as described in Example 1.

The reached maximum rate and the spark failure number occurring for 14 km of manufactured cable are reported in Table 2.

The mechanical properties of the insulating sheath before and after thermal aging for 7 days at 232°C (UL 444 standard) are reported in Table 3.

Comments on the results of the Examples

The Tables show that by increasing the TFE amount in the copolymer, see Table 3, beyond the present invention limits, see the Example 5 (comparative) (TFE = 98% by moles) the

mechanical properties determined on cable (stress and elongation at break for Example 5 (comparative)) are lower than the corresponding minimum values required by the UL 444 standard. Besides, the speed reached in wire line is very low (Table 2) with a high incidence of spark failures.

Table 2 shows that the cable obtained from the TFE/FMVE/FPVE terpolymer is extruded at a lower wire speed with respect to the cable obtained with the copolymer according to the present invention.

Table 1

Composition and chemico-physical properties of the copolymers of Examples 1-5					
Examples	Polymer composition		T(II)melt (°C)	MFI (g/10')	
	Monomers	% by moles			
1	TFE/FMVE	96/4	286.5	22	
2 comp.	TFE/FMVE/FPVE	96.15/3.5/0.35	285	22	
3	TFE/FMVE	96.3/3.7	290	22	
4	TFE/FMVE	95.0/5.0	274	23	
5 comp.	TFE/FMVE	98/2	305	21	
6 comp.	TFE/HFP/FEVE	91.7/8/0.3	-	-	
7	TFE/FMVE	93.7/6.3	264	21	

Table 2

Wire speed and spark test (failures/14 km) of the polymers of the Examples used to cover AWG 24 cables, having a diameter of 0.81 mm		
Examples	Wire speed (m/min)	Spark test Spark failures /14 km
1	900	2
2 comp.	600	3
3	900	2
4	900	2
5 comp.	100	2*
6 comp.	900	4
7	900	2

* frequent cracks of the extrusion cone

Table 3

Mechanical properties (stress and elongation at break) on wires with sheath formed with the copolymers of the Examples, before and after thermal aging at 232°C for 7 days (UL 444). In the column wherein the stress at break values after aging are reported, the percentages with respect to the initial values are indicated between brackets.					
Examples	Extruded wire		Wire after aging		
	Stress at break (MPa)	Elong. at break (%)	Stress at break (MPa)	Elong. at break (%)	
1	18.2	210	17.8 (98%)	214	
2 comp.	18	200	17 (94%)	200	
3	17.2	260	14 (81%)	240	
4	20	220	17.6 (88%)	200	
5 comp.	13.3*	60**	-	-	

* * value of elongation at break lower than the minimum (200%) required by the UL 444 standard.

CLAIMS

1. Copolymers formed by TFE and FMVE, having the following composition:
 - FMVE in per cent by moles from 2.5% to 8%, preferably from 3.7% to 5.2%;the % TFE moles being the complement to 100% of the FMVE moles.
2. Copolymers according to claim 1 having the following properties:
 - Melt Flow Index (ASTMD-1238) from 8 g/10 min to 50 g/10 min, preferably from 20 g/10 min to 40 g/10 min;
 - the second melting temperature T (melt) from 250°C to 300°C, preferably 275°C-289°C.
3. Use of the copolymers according to claims 1-2 to prepare by extrusion sheaths for cables.
4. Use according to claim 3 wherein the cables are LAN cables.
5. Wires having sheaths formed by the polymers of claims 1-2.